

182. Gustav F. Hüttig und H. Döbling: Über den Nachweis von Hydroxyden in Hydrogelen.

[Aus d. Institut für anorgan. u. analyt. Chemie d. Deutschen Technischen Hochschule Prag u. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. Februar 1927.)

H. Kraut hat in dieser Zeitschrift¹⁾ unter dem obigen Titel die Abhandlung von A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling: „Zur Kenntnis des Systems Zinn(IV)-oxyd/Wasser“²⁾ einer Kritik unterzogen. Trotzdem diese letzten Ausführungen H. Krauts im Vergleich zu seinen früheren Darlegungen vielleicht etwas weniger schroffe Gegensätzlichkeiten zu unseren Ergebnissen enthalten, so können wir denselben doch nicht zustimmen.

Der Raumersparnis halber mögen an dieser Stelle nur drei Umstände einer Erörterung unterzogen werden, weil zumindest zwei von ihnen auch ein Programm zur experimentellen Weiterarbeit ergeben.

1. Die Möglichkeit, daß in den Systemen Zinn(IV)-oxyd/Wasser das Wasser in sehr verschiedenartiger chemischer und auch osmotischer bzw. capillarer Bindung enthalten sein kann, ist natürlich zunächst nicht abweisbar. Nur ist zu bedenken, daß in einem solchen Fall die einzelnen, am Aufbau beteiligten Verbindungs-Typen — wie dies z. B. bei den Hydraten in einer wässrigen Lösung oder allgemein in homogenen Phasen zutrifft — in einem gegenseitigen Gleichgewicht oder Pseudo-gleichgewicht stehen oder — wie dies hier der Fall ist — einer gegenseitigen, als „Zersetzung“ in Erscheinung treten den Umwandlung unterliegen. Sicher ist in solchen Fällen an eine dauernde Isolierung bestimmter, an dem Aufbau solcher Systeme beteiligter Verbindungs-Typen nicht zu denken, es wäre denn, daß man das endgültige Endprodukt herausgreift, in das die Zersetzung schließlich übergeht; das ist aber hier kein chemisch definiertes Hydrat, sondern unbestritten Zinnstein (Kassiterit) neben Wasser.

Nun schwebt H. Kraut vor, daß durch ein im Vergleich zur Zersetzungsgeschwindigkeit sehr rasches Experimentieren einheitlich stöchiometrisch-konstituierende Phasen vorübergehend isoliert und ihr stöchiometrisch-chemischer Sonder-Charakter bewiesen werden kann. Das ist sehr wohl denkbar, bis jetzt aber niemandem gelungen.

Denn ein Beweis ist auf den bisherigen experimentellen Grundlagen nur dann erbracht, wenn bei kontinuierlicher Veränderung der Darstellungs-Bedingungen (also z. B. bei kontinuierlicher Veränderung des Wasser-Gehaltes des zum Trocknen verwendeten Acetons oder der Wasserdampf-Spannung in dem zum Trocknen verwendeten Vakuum-Exsiccator) bei stets gleichbleibendem Ausgangspräparat keine oder nur eine

¹⁾ B. 59, 2541 [1926].

²⁾ B. 59, 1232 [1926].

diskontinuierliche Veränderung in der Zusammensetzung auftritt, oder aber, wenn eine durch kontinuierliche Variation der Darstellungs-Bedingungen hergestellte Reihe von Präparaten in ihren Eigenschaften (z. B. Grad der Löslichkeit in einem bestimmten Lösungsmittel, oder Fähigkeit zu adsorbieren, oder Röntgen-Spektrum) keine oder nur eine diskontinuierliche Veränderung zeigt.

Wir haben die Kontinuität der Versuchsbedingungen auf das sorgfältigste verfolgt und an unseren Präparaten niemals auch nur eine Andeutung zu einer Konstanz oder einem diskontinuierlichen Sprung bzgl. Zusammensetzung oder Eigenschaften beobachten können, sondern vielmehr das gerade Gegenteil erfahren und haben uns danach unser Bild gemacht.

Hingegen haben R. Willstätter und H. Kraut gerade an den Stellen, die sie zur Beweisführung für die Existenz ihrer Hydrate von ausgezeichneter stöchiometrisch-chemischer Zusammensetzung heranziehen, solche kontinuierlichen Variationen nicht vorgenommen (dies wäre also z. B. bei ihren Versuchen: Kontinuierliche Veränderung des Wasser-Gehaltes in dem Aceton und Petroläther, Verwendung anderer Trocknungsmittel, z. B. Alkohol, Variierung der Dampfspannung in dem Trocken-Exsiccator), so daß ihre Angaben, daß bestimmte Verbindungsverhältnisse des Wassers mit dem Zinn(IV)-oxyd im Vergleich zu allen anderen benachbarten Verbindungsverhältnissen in besonderer Weise gekennzeichnet sind, zumindest als derzeit noch unbewiesen angesehen werden müssen.

Hierzu ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß kein Trocknungsmittel (und auch kein „Hochvakuum“), das mit einer wasser-haltigen Substanz zu einem System vereinigt ist, den Wasserdampf-Druck gleich Null besitzen kann, sondern daß dieser — wenn er auch direkt experimentell nicht nachweisbar ist — sich dennoch in verschiedenen Fällen um Zehnerpotenzen unterscheiden kann, so daß hier ohne besondere Vorkehrungen keine definierten Verhältnisse vorliegen.

2. Wir haben den Prozeß der Alterung auch röntgen-spektroskopisch verfolgt und zeigen können, daß er mit einer fortschreitenden Bildung von Kassiterit-Kristallen verbunden ist. Irgendwelche anderen, als die dem Kassiterit zukommenden Röntgen-Interferenzen sind niemals beobachtet worden. Dieser uns recht wesentlich vorkommende Umstand ist in der Krautschen Besprechung weitgehend unberücksichtigt. Die röntgen-spektroskopische Untersuchung der Präparate dürfte bei Aufgaben der vorliegenden Art immer geboten sein, weil sie es zumindest für solche Fälle verhindert, daß an einem Präparat, das das Interferenzbild des reinen Oxydes zeigt, das Analysenergebnis des Gesamtpräparates mit der stöchiometrischen Zusammensetzung desselben identifiziert wird.

3. Daß der Wasserdampf-Druck an sehr kleinen Krystalloberflächen oder gar an einem mehr oder minder ungeordneten Molekülhaufen ein anderer ist, als an großen Krystallflächen, ist eine Selbstverständlichkeit. Diese Aussage und auch die daran geknüpften Überlegungen von H. Kraut gelten aber nicht nur für den Dampfdruck, sondern auch für alle anderen Eigenschaften, insbesondere auch die Löslichkeit. Der Möglichkeit der Identifizierung chemisch gleichartig zusammengesetzter Individuen durch ihre Eigenschaften sind hier Grenzen gesetzt — eine der Grundtatsachen und (auch von H. Kraut nicht überwundenen) Grundschwierigkeiten der Kolloidchemie. Mit wachsendem Dispersitätsgrad bewegt man sich kontinuierlich (allenfalls durch kolloide Zustände hindurch) in der Richtung gegen das Gebiet der echten Lösungen, wo die Frage nach den darin enthaltenen che-

mischen Verbindungen und insbesondere nach ihrer Isolierbarkeit einen ganz anderen Sinn bekommt. Vor allem ist ein wesentliches Charakteristikum solcher Fälle die Fähigkeit des Wassers, sich über die kondensierte Phase stets gleichmäßig zu verteilen, ohne daß im allgemeinen schon bestimmtere Aussagen darüber gemacht werden können, wie groß die untereinander im Gleichgewicht (oder Pseudo-gleichgewicht) stehenden chemisch bzw. osmotisch bzw. capillar oder sonstwie gebundenen Anteile des Wassers sind. Daß ein in dieser Richtung gehender Vorstellungskreis für die von uns untersuchten Präparate zuständig ist, sehen wir auf Grund unserer Experimente als erwiesen an. Darüber hinaus glauben wir im Hinblick auf die recht weitgehend erfüllte Forderung der van 't Hoffschen Osmose-Gleichung³⁾, daß die Bindungsart des Wassers ganz vorwiegend osmotischer Natur ist, wobei die geringfügigen Abweichungen von dem genannten Gesetz als eine geringfügige Tendenz zur chemischen Bindungsart gedeutet werden sollen; die Annahme von capillar gebundenem Wasser verbietet sich mit Rücksicht auf die sich aus den Dampfdrucken berechnenden kleinen Capillardurchmesser⁴⁾, die zur Ausbildung von Wasser-Menisken nicht mehr ausreichen. Wir können hingegen den Beweis, daß es H. Kraut gelungen ist, Präparate von einheitlicher, ausgezeichneter stöchiometrischer Zusammensetzung zu isolieren, nicht als erbracht ansehen.

Wir halten die gemeinschaftlich mit A. Gutbier aufgestellten Leitsätze vollinhaltlich aufrecht. Solange zur bisherigen Krautschen Arbeitsrichtung keine wesentlich neuen experimentellen Gesichtspunkte hinzutreten, haben wir auch keine Veranlassung, zu dieser weitere Stellung zu nehmen. Unser weiteres Schweigen ist nicht als Zustimmung zu deuten.

183. Hermann Pauly und Kurt Feuerstein: Synthese des Coniferins.

[Aus d. Privatlaboratorium von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 23. März 1927.)

Nach der Entdeckung des Coniferins im Cambialsaft der Lärche durch Hartig im Jahre 1861 und seiner Reindarstellung durch Kügler ist dieses Glucosid nicht nur ebenso in dem Cambium aller Coniferen, sondern auch im Kork (Kügler) und im verholzten Gewebe der Zuckerrübe, des Spargels und der Schwarzwurzel (v. Lippmann) nachgewiesen worden. Man darf wohl annehmen, daß es eine weitverbreitete und wichtige Substanz im Pflanzenkörper ist, um so mehr, als das eine Spaltstück, der Coniferyl-alkohol, auch verestert in natürlichen Harzen vorkommt¹⁾.

Schon vor 50 Jahren hat sich mit der Konstitution des Coniferins, von dem bekannt war, daß es bei der Oxydation den geschätzten Riechstoff Vanillin gebe, Ferd. Tiemann in einer Reihe klassischer Untersuchungen befaßt und sie sicher festgelegt. Im Verein mit Haarmann bereitete er sich zu diesem Zweck nicht weniger als $2\frac{1}{2}$ kg dieses Stoffes, die es ihm

³⁾ vergl. die k -Werte in den Tabellen II, III und IV, B. 59, 1236 ff. [1926].

⁴⁾ Ichhenda, vergl. die r -Werte.

¹⁾ C. 1926, I 2803.